

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-44966

(P2000-44966A)

(43)公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51)Int.Cl.  
C10G 1/10  
B01J 21/18  
C10G 1/06

識別記号  
ZAB

F.I.  
C10G 1/10  
B01J 21/18  
C10G 1/06

テマコード(参考)  
4G069  
M 4H029  
B  
D

審査請求有 請求項の数3 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願平10-212211

(22)出願日 平成10年7月28日 (1998.7.28)

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 二々村 森

茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院  
資源環境技術総合研究所内

(74)指定代理人 220000378

工業技術院資源環境技術総合研究所長

Fターム(参考) 4G069 AA02 BA08A BA08B CC40  
DA05 EC05X EC05Y  
4H029 CA00 CA13 DA00

(54)【発明の名称】樹脂材の油化処理方法

(57)【要約】

【課題】従来、油化処理の困難だった難燃性樹脂材などを分解、油化しうる処理方法を提供する。

【解決手段】難燃性樹脂材又はエポキシ樹脂もしくはABS樹脂をベースとしてなる熱硬化性樹脂材を水素供与性溶媒中で、多孔性炭素性物質の存在下、窒素雰囲気において300~420°Cで水素化分解し、油状物を得る樹脂材の油化処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】難燃性樹脂材を水素供与性溶媒中で、多孔性炭素性物質の存在下、不活性雰囲気において300～420℃で水素化分解し、油状物を得ることを特徴とする難燃性樹脂材の油化処理方法。

【請求項2】エポキシ樹脂又はABS樹脂をベースとしてなる熱硬化性樹脂材を水素供与性溶媒中で、多孔性炭素性物質の存在下、不活性雰囲気において300～420℃で水素化分解し、油状物を得ることを特徴とする熱硬化性樹脂材の油化処理方法。

【請求項3】多孔性炭素性物質が表面積1000m<sup>2</sup>/g以上の活性炭及び/又はカーボンブラックであることを特徴とする請求項1又は2記載の油化処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプラスチック性廃棄物を油化、資源化する方法に関し、さらに詳しくは本発明は從来、油化処理の困難だった難燃性樹脂材や熱硬化性樹脂材を水素化分解して油状物としうる油化処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在わが国で年間500万トン程度排出されている廃プラスチックのうち、熱分解による油化処理の困難なものは約4割強を占めている。特に、リン、臭素系等の難燃剤を含有する難燃性樹脂材は、パソコンのボディーなどをはじめ広く使用されているが、難燃剤が水素移動反応を阻害したり、ハロゲンが生成油に混入したりするため、難燃剤を含有しないベースマトリックス樹脂に比べ油化処理が困難であった。この難燃性樹脂材を環境や人体に害の少ない方法で分解し完全に油化することは、ゴミの減容化や廃材のフューエル・リサイクル、ケミカル・リサイクルの達成につながるため、環境問題が重視される近年、この方法の開発が強く要望されていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明は、従来、油化処理の困難だった難燃性樹脂材などを分解、油化しうる処理方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題に鑑み鋭意研究した結果、水素供与性溶媒中で多孔性炭素性物質の存在下に処理すると、難燃剤を含有する樹脂材やエポキシ樹脂、ABS樹脂を300～420℃で水素化分解して油状物としうることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。すなわち本発明は、(1)難燃性樹脂材を水素供与性溶媒中で、多孔性炭素性物質の存在下、不活性雰囲気において300～420℃で水素化分解し、油状物を得ることを特徴とする難燃性樹脂材の油化処理方法、(2)エポキシ樹脂又はABS樹脂をベースとしてなる熱硬化性樹脂材を水素供与性溶媒中

で、多孔性炭素性物質の存在下、不活性雰囲気において300～420℃で水素化分解し、油状物を得ることを特徴とする熱硬化性樹脂材の油化処理方法、及び(3)多孔性炭素性物質が表面積1000m<sup>2</sup>/g以上の活性炭及び/又はカーボンブラックであることを特徴とする(1)又は(2)項記載の油化処理方法を提供するものである。なお、本明細書において水素供与性溶媒とは、反応条件下において、その溶媒自体が含有する水素を放出することが可能な溶媒をいう。また、多孔性炭素性物質の表面積は、特に断らない限りBET法(N<sub>2</sub>)によるものとする。

## 【0005】

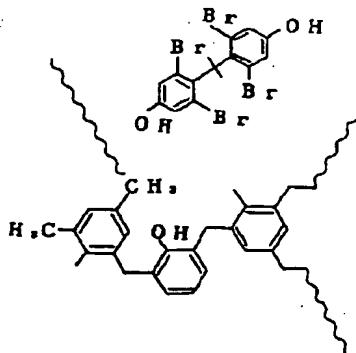
【発明の実施の形態】本発明方法により油化処理しうる難燃性樹脂材は、難燃剤を含有する樹脂材であり、具体的には例えば骨格中にハロゲンやリン、窒素原子などを有する樹脂材、リン系難燃剤(リン酸塩(具体的には例えばリン酸二水素アンモニウム(NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)、リン酸エステル(リン酸トリクロレシルなど)など)や有機臭素系難燃剤(具体的には例えばテトラプロモビスフェノールA、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテルなど)をはじめとする難燃剤を含有する樹脂材、架橋剤(1,5-ヘキサジエン-3-インなど)を含有する樹脂材などがあげられる。難燃剤の含有量は特に制限はない。ベースマトリックス樹脂は特に制限はないが、例えばエポキシ樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)樹脂などの熱硬化性樹脂、及び芳香族ポリマーのような耐熱性熱可塑性樹脂などがあげられる。また、本発明方法によれば分解の困難な、難燃剤を有する樹脂材を油状物とすることができるので、当然、難燃剤の入っていない樹脂材を処理することも可能であり、エポキシ樹脂又はABS樹脂をベースとする熱硬化性樹脂材を処理することができる。本発明方法で処理しうる樹脂材として、具体的には例えば、難燃性樹脂材製であるパソコンの筐体(外壁材)や基板、医療用プラスチック製品(含フッ素材料)、自動車部品等があげられる。処理に際しては、被処理樹脂材をペレット状などの形状に粉碎しておくことが好ましく、粒径5mm以下として処理することがさらに好ましい。

【0006】本発明で用いる溶媒は、部分水素化芳香族炭化水素(例えばテトラリン(1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン)やアルキル芳香族炭化水素(例えば1-メチルナフタレンなど)などの水素供与性溶媒であり、好ましくはテトラリン又は1-メチルナフタレンを用いる。多孔性炭素性物質の触媒能によっては、デカリニなども水素供与性溶媒として用いられる。本発明は溶媒と被処理樹脂材から生ずる水素で水素化分解を行うことを特徴とし、高価な水素ガスを使用する必要がない。溶媒の使用量は、被処理樹脂材と溶媒の種類、反応装置の仕様などにより異なるが、樹脂材1gに対し通常3ml

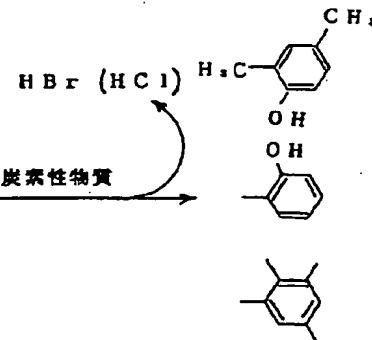
3  
以上、好ましくは5~10m<sup>1</sup>である。

【0007】本発明における樹脂材の水素化分解反応は、上記した水素供与性溶媒中で、多孔性炭素性物質の存在下に行われる。本発明で用いることのできる多孔性炭素性物質としては、例えば活性炭、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズなどがあげられ、表面積と表面酸素量の大きい活性炭及び/又はカーボンブラックが好ましい。多孔性炭素性物質の表面積は好ましくは1000m<sup>2</sup>/g以上、さらに好ましくは2000m<sup>2</sup>/g以上である。表面酸素量は、表面化学組成で5%以上が好ましい。本発明において多孔性炭素性物質の使用量は、被処理樹脂材1gに対し好ましくは2~60mg、さらに好ましくは2~3mgである。本発明方法において多孔性炭素性物質は、水素移動触媒として作用するものと考えられ、炭素材そのものを用いることでハロゲンやリンなどのヘテロ元素による失活が少なくてすむ。

【0008】本発明の油化処理は、用いる水素供与性溶媒が分解しない温度で行うことが必要であり、また、処理する樹脂材の種類により異なるが、通常300~420°C、好ましくは300~400°Cの範囲で温度を設定する。上記した溶媒と多孔性炭素性物質の使用により、\*



N<sub>2</sub> / 多孔性炭素性物質  
テトラリン



### 【0011】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。なお、用いた活性炭の表面化学組成はXPS(X線光電子分光)分析により求めた。

#### 実施例1、2及び比較例1

白色のパソコン外壁材(ABS系樹脂がベースマトリックス樹脂、有機臭素系難燃剤を含有する樹脂材。以下、WP(W)という)を粒径2mm以下のペレットに粉碎したもの5gを、80mlのテトラリン(市販特級品を常法により精製したもの)、6mmHg、80°Cで2時間脱気乾燥した活性炭(表面積1260cm<sup>2</sup>/g、表面化学組成(%)C, 82.68; H, 2.83; N, 0.80; S, 0.18; O, 13.51以下、AC1という)300mgとともに200ml容のハスティC製電磁攪拌式オートクレープに仕込み、窒素で2.

\* 従来の樹脂材の熱分解油化反応に比べ50~100°C程度低い温度で処理できる。本発明の処理は、例えば窒素雰囲気、アルゴン雰囲気などの不活性雰囲気において行われ、好ましくは1~2MPaの窒素雰囲気下とする。反応器としてはオートクレープなどを用いることができる、酸性ガス等による腐食の少ない材質のものが好ましく、例えばハスティC(商品名、Haynes Stellite C o.)などの耐熱ニッケル合金製オートクレープなどがあげられる。反応時間は樹脂材や溶媒の種類などにより異なるが、通常30~60分である。

【0009】本発明の油化処理により、樹脂材はガス状生成物と油状物に分解される。分解で生ずる酸性ガスは、発生すると速やかに気相に移動し、油状物中の有機化合物との接触効率は低いと考えられる。酸性ガスを水に吸収させるなどにより、反応器の腐食を防止することができる。また、ダイオキシン類の生成は、ガス状生成物中にも油状物中にもない。本発明における分解反応の反応機構は必ずしも明らかではないが、例えば有機臭素系難燃剤含有樹脂材を本発明方法で処理した場合、下記のスキームのような反応が起こっていると考えられる。

#### 【0010】

#### 【化1】

OMPaまで加圧してから380°Cまで昇温し、30分間反応させた。また、反応温度を400°C、反応時間を60分として、同じ処理を行った。反応後、オートクレープは氷水中で室温まで冷却した。どちらもWP(W)は分解され、完全に油化して淡黄色の油状物がそれぞれ約5g得られた。これらの油化処理の生成物について、以下のように分析を行った。ガス状生成物は水を入れた洗浄管を通した後、テドラーバッグに採取し、GC-MSにより同定した。一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンについては、標準ガスを用いて定量した。その他の生成物はテトラヒドロフラン(THF)120mlを加えて回収し、固形成分は減圧通過により濾別した。反応生成物のTHF溶液は、そのままGPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)(TOSOH Model CCP&8

020; column: GMHHR-M30 cm×2, 展開溶媒THF) 分析に供した。なお、発生した酸性ガスは全て水に吸収されたことを確認した。また、オートクレーブの酸性ガスによる腐食は認められなかった。分解処理で得られた生成物中の固体成分をヘキサンにより3回洗浄してから乾燥し、重量を測定したところ、WP(W)にもともと含まれていた無機成分の重量とほぼ一致しており、THF不溶の重結合生成物の生成はなかつたと推定される。また、反応生成物を一定量のクロロホルムで希釈し、FID(自由誘導減衰)-GCによりテトラリンの溶媒転化率を求めたところ、2.6%であった。テトラリンは反応してナフタレンになっており、水素供与体として作用したことが確認された。

【0012】GC-MSの結果を表1に示す。併せて多孔性炭素性物質を用いない以外は上記と同様に処理したものとの結果を比較例1として示した。多孔性炭素性物質を用いない比較例1では、反応後に茶褐色のワックス状のTHF難溶成分約1gが生成していたが、AC1を使\*

\* 用いた実施例1、2ではこのような現象はなかった。表1の実施例1、2の結果を見ると、AC1を用いない比較例1に比べてメタン、エタン、ベンゼン、トルエンの生成量が多く、二酸化炭素の生成量が少なくなっている。これは、AC1によってテトラリンからの水素移動が促進されたためと考えられる。実施例1、2、比較例1とも、表1に示した一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンの他に、2-メチルブロパン、ブタンが微量生成していた。ニトリルについては2-メチルブロバンニトトリルが微量検出されたが、シアノ化水素や臭化シアノは検出されなかった。比較例1では、実施例1、2に比較して有機シアノ化合物の生成量が多かった。また実施例1、2において、ダイオキシン類の生成は、ガス状生成物中にも油状物中にも認められなかった。

## 【0013】

【表1】

表1

被処理 方法	多孔性 炭素性 物質	反応温度 (°C)	反応時間 (分)	生成物 (ppm)								備考
				一酸化炭素	二酸化炭素	メタン	エタン	エチレン	ベンゼン	トルエン	エチルベンゼン	
WP(W)	AC1	380	30	818	885	160	57	82	8	4	4	実施例1
~	AC1	400	60	3876	881	1717	420	108	4.7	12	5.1	~2
~	なし	380	30	1109	893	184	92	159	2	2	1	比較例1
WP(B)	AC1	380	30	684	1101	118	24	29	3	2.2	1	実施例3
~	なし	380	30	317	238	36	12	19	1	1	-	比較例2

【0014】得られた油状物の組成は、GPCの溶出時間で示すと、実施例1(380°C、30分)では1.7minが21.2%、21.5minが0.6%、27.0minが77.5%であった。また、実施例2(400°C、60分)では、1.9.23minが7.7%、21.5minが1.3%、22.0minが9.0.5%であった。WP(W)そのもの場合には13.8minが100%であり、これと比較すると、実施例1、2とも樹脂のほとんどがWP(W)より分子量の低い化合物に分解されていることがわかる。これらのGPCプロフィルを図1に示した((a) WP(W)そのもの; (b) 実施例1; (c) 実施例2)。図1で(b)は(a)に比べ溶出容量の大きい方にピークが移っているが、これはWP(W)のベースマトリックス樹脂が低分子化していることを示し、(b)よりも高温で長時間反応させた(c)はさらに低分子化が進んでいることがわかる。(c)のピークは(a)のピークとほとんど重なっていないので、(c)ではもとのWP(W)成分はほとんど残っていないものと考えられる。WP(W)に対し大過剰のテトラリンが存在しているが、分解反応の進行に伴いテトラリンの溶出位置に重なる成分

30 が生成するようになり、その生成量が低分子化の度合いに応じて多くなることがわかる。

## 【0015】実施例3及び比較例2

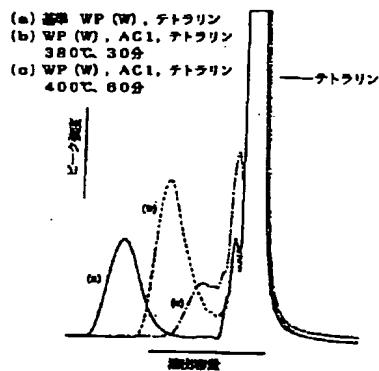
WP(W)に代えて黒色のパソコン外壁材(ABS系樹脂がベースマトリックス樹脂、有機臭素系難燃剤を含有する樹脂材。以下、WP(B)という)を用いた以外は実施例1と全く同様の処理を行ったところ、完全に油化することができ、淡黄色の油状物約5gが得られた。油状物の色安定性は、実施例1のものより高かった。この生成物の分析を実施例1と同様に行った。ガス生成物のGC-MSの結果を表1に示した。併せて多孔性炭素性物質を用いない以外は上記と同様に処理したものとの結果を比較例2として示した。多孔性炭素性物質を用いない比較例2では、反応後に茶褐色のワックス状のTHF難溶成分約0.4gが生成していたが、AC1を使用した実施例3ではこのような現象はなかった。実施例1に比べ、WP(B)の処理ではガス生成物の量が少なかつた。得られた油状物の組成は、GPCの溶出時間で14.7minが28.4%、22.4minが70.0%であった。この反応生成物のTHF溶液のGPCプロフィルを、WP(B)そのもののプロフィルとともに図

2に示した。図2より、WP(B)は本発明の油化処理により低分子化されているが、WP(W)の場合よりも低分子化の度合いがやや低いことがわかる。

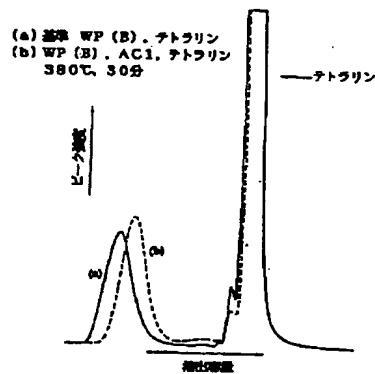
## 【0016】実施例4、5

WP(W)に代えてエポキシ樹脂材又はABS樹脂材を用いた以外は実施例1と全く同様の処理を行ったところ、いずれも完全に油化することができ、黄色と淡黄色の油状物を得た。ABS樹脂材の分解では、WP(W)の分解反応で生成したものと類似した組成のガス状生成物が生成した。油状物の組成は、GPCの溶出時間で示すと、15.9minが14.2%、21.4minが10.1%、22.3minが75.5%であった。エポキシ樹脂材の分解では、ガス状生成物の組成は一酸化炭素2.2%、二酸化炭素1229ppm、メタン7935ppm、エチレン260ppm、エタン2055ppmで、油状物の組成は、GPCの溶出時間で19.5minが18.0%、20.0minが20.7%、2\*

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成11年7月16日(1999.7.1  
6)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】GC-MSの結果を表1に示す。併せて比較例1として多孔性炭素性物質を用いない以外は上記と同様に処理を行った。多孔性炭素性物質を用いない比較例1では、反応後に茶褐色のワックス状のTHF難溶成 分約1gが生成していたが、AC1を使用した実施例1、2ではこのような現象はなかった。実施例1、2、比較例1とも、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタ

ン、エチレン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンの他に、2-メチルプロパン、ブタンが微量生成していた。ニトリルについては2-メチルプロパンニトリルが微量検出されたが、シアノ化水素や臭化シアノは検出されなかった。比較例1では、実施例1、2に比較して有機シアノ化合物の生成量が多かった。また実施例1、2において、ダイオキシン類の生成は、ガス状生成物中に油状物中にも認められなかった。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】

【表1】

表1

\* \*

被処理 プラスチック	多孔性 炭素性 物質	反応温度 (°C)	反応時間 (分)	生成物(ppm)							備考	
				一酸化炭素	二酸化炭素	メタン	エタン	エチレン	ヘンゼン	トルエン	エターベンゼン	
WP(W)	AC1	380	30	818	935	180	87	82	3	4	4	実施例1
W	AC1	400	60	3876	881	1717	420	108	4.7	12	6.1	実施例2
WP(B)	AC1	380	30	684	1101	118	24	29	3	2.2	1	実施例3

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】実施例3及び比較例2

WP(W)に代えて黒色のパソコン外壁材(ABS系樹脂がベースマトリックス樹脂、有機臭素系難燃剤を含有する樹脂材。以下、WP(B)という)を用いた以外は実施例1と全く同様の処理を行ったところ、完全に油化することができ、淡黄色の油状物約5gが得られた。油状物の色安定性は、実施例1のものより高かった。この生成物の分析を実施例1と同様に行った。ガス生成物のGC-MSの結果を表1に示した。併せて比較例2とし

て多孔性炭素性物質を用いない以外は上記と同様に処理を行った。多孔性炭素性物質を用いない比較例2では、反応後に茶褐色のワックス状のTHF難溶成分約0.4gが生成していたが、AC1を使用した実施例3ではこのような現象はなかった。実施例1に比べ、WP(B)の処理ではガス生成物の量が少なかった。得られた油状物の組成は、GPCの溶出時間で14.7minが28.4%、22.4minが70.0%であった。この反応生成物のTHF溶液のGPCプロファイルを、WP(B)そのもののプロファイルとともに図2に示した。図2より、WP(B)は本発明の油化処理により低分子化されているが、WP(W)の場合よりも低分子化の度合いがやや低いことがわかる。